



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01L 31/042, 21/208</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/59044</p> <p>(43) 国際公開日 2000年10月5日(05.10.00)</p>		
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01989</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月29日(29.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/90313 1999年3月30日(30.03.99)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 Tokyo, (JP) ジェイエスアール株式会社(JSR CORPORATION)[JP/JP] 〒104-0045 東京都中央区築地2丁目11番24号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 古沢昌宏(FURUSAWA, Masahiro)[JP/JP] 関 俊一(SEKI, Shunichi)[JP/JP] 宮下 悟(MIYASHITA, Satoru)[JP/JP] 下田達也(SHIMODA, Tatsuya)[JP/JP] 湯田坂一夫(YUDASAKA, Ichio)[JP/JP] 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>JP</p> <p>松木安生(MATSUKI, Yasuo)[JP/JP] 竹内安正(TAKEUCHI, Yasumasa)[JP/JP] 〒104-0045 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 鈴木喜三郎, 外(SUZUKI, Kisaburo et al.) 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 知的財産部内 Nagano, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01989</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月29日(29.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/90313 1999年3月30日(30.03.99)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 Tokyo, (JP) ジェイエスアール株式会社(JSR CORPORATION)[JP/JP] 〒104-0045 東京都中央区築地2丁目11番24号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 古沢昌宏(FURUSAWA, Masahiro)[JP/JP] 関 俊一(SEKI, Shunichi)[JP/JP] 宮下 悟(MIYASHITA, Satoru)[JP/JP] 下田達也(SHIMODA, Tatsuya)[JP/JP] 湯田坂一夫(YUDASAKA, Ichio)[JP/JP] 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p>	<p>JP</p> <p>松木安生(MATSUKI, Yasuo)[JP/JP] 竹内安正(TAKEUCHI, Yasumasa)[JP/JP] 〒104-0045 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 鈴木喜三郎, 外(SUZUKI, Kisaburo et al.) 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 知的財産部内 Nagano, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01989</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月29日(29.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/90313 1999年3月30日(30.03.99)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 Tokyo, (JP) ジェイエスアール株式会社(JSR CORPORATION)[JP/JP] 〒104-0045 東京都中央区築地2丁目11番24号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 古沢昌宏(FURUSAWA, Masahiro)[JP/JP] 関 俊一(SEKI, Shunichi)[JP/JP] 宮下 悟(MIYASHITA, Satoru)[JP/JP] 下田達也(SHIMODA, Tatsuya)[JP/JP] 湯田坂一夫(YUDASAKA, Ichio)[JP/JP] 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p>	<p>JP</p> <p>松木安生(MATSUKI, Yasuo)[JP/JP] 竹内安正(TAKEUCHI, Yasumasa)[JP/JP] 〒104-0045 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 鈴木喜三郎, 外(SUZUKI, Kisaburo et al.) 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 知的財産部内 Nagano, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>			
<p>(54)Title: METHOD OF MANUFACTURING SOLAR CELL</p> <p>(54)発明の名称 太陽電池の製造方法</p> <div data-bbox="500 1291 1039 1627" data-label="Diagram"> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A solar cell has a structure comprising a pair of electrodes between which are interposed at least two thin layers of semiconductor containing different types and/or concentrations of impurity. A process of producing the thin semiconductor layers comprises applying a silicide-containing liquid composition to a substrate to form a coating, and converting the coating to a silicon layer by heat treatment and/or photochemical processing.</p>				

(57)要約

一対の電極の間に、不純物の濃度および／または種類の異なる半導体薄膜を少なくとも二層以上積層した構造を有する太陽電池の製造において、少なくとも一層の半導体薄膜の形成が、ケイ素化合物を含有する液体のコーティング組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成する工程と、次に該塗布膜を熱処理および／または光処理してシリコン膜にする工程と、からなることを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

太 陽 電 池 の 製 造 方 法

技術分野

本発明は新規な太陽電池の製造方法に関する。

背景技術

従来、太陽電池製造に用いられるアモルファスシリコン膜やポリシリコン膜の形成方法としては、モノシランガスやジシランガスの熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法やプラズマCVD、光CVD等が利用されており、一般的にはポリシリコンは熱CVD (J. Vac. Sci. Technology, 14巻1082頁 (1977年) 参照) で、またアモルファスシリコンはプラズマCVD (Solid State Com., 17巻1193頁 (1975年) 参照) が広く用いられている。

しかし、これらのCVD法によるシリコン膜の形成においては、気相反応を用いるため気相でシリコンの粒子が発生するため装置の汚染や異物の発生による生産歩留まりが低い、原料がガス状であるため表面に凹凸のある基板には均一膜厚のものが得られにくい、膜の形成速度が遅いため生産性が低い、プラズマCVD法においては複雑で高価な高周波発生装置や真空装置などが必要である、などの問題があり更なる改良が待たれていた。

また、材料面では毒性、反応性の高いガス状の水素化ケイ素を用いるため取り扱いに難点があるのみでなく、ガス状であるため密閉状の真空装置が必要である。一般にこれらの装置は大掛かりなもので装置自体が高価であるのみでなく、真空系やプラズマ系に多大のエネルギーを消費するため製品のコスト高につながっている。

近年、これに対して真空系を使わずに液体状の水素化ケイ素を塗布する方法が提案されている。特開平1-29661号公報にはガス状の原料を冷却した基板上に液体化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系

の薄膜を形成する方法が開示されているが、原料の水素化ケイ素を気化と冷却を続けて行うため複雑な装置が必要になるのみでなく、膜厚の制御が困難であるという問題がある。

また、特開平7-267621号公報には、低分子量の液体状の水素化ケイ素を基板に塗布する方法が開示されているが、この方法は系が不安定なために取り扱いに難点があるとともに、液体状であるため、大面積基板に応用する場合に均一膜厚を得るのが困難である。

一方、固体状の水素化ケイ素ポリマーの例が英国特許GB-2077710Aに報告されているが、溶媒に不溶なためコーティングによる膜を形成することができない。

更に上記シリコン半導体膜は、太陽電池に用いるには通常、周期律表の第3族元素や第5族元素でドーピングし、p型またはn型の半導体として使用する必要がある。これらのドーピングは従来、シリコン膜を形成した後、熱拡散やイオン注入法により行われていたため、真空中で行われる必要があり、プロセスコントロールが繁雑で、特に大型基板上に均一にドーピングされたシリコン膜を形成するのは困難であった。

これに対して特開平9-237927号公報では、ポリシランの溶液を基板上に塗布した後、熱分解してシリコンを遊離させる方法が開示されている。また同公報には、太陽電池に必要なn型またはp型のシリコン薄膜を得る方法として、p型、n型の導電型を与えるアルキル化合物をポリシラン溶液に添加し塗布する方法或いはドーパント源を含有する雰囲気中でポリシラン溶液を塗布した膜を熱分解する方法が開示されている。しかし、前者ではポリシランとドーパント含有アルキル化合物の溶解性の違いから均一にドーピングされた膜が得られなかったり、炭素を含有しているため最終的に形成されたシリコン膜に多量の炭素が不純物として残って電気的特性を悪化させてしまう。また、後者ではドーピング量の制御が困難であるという問題がある。

発明の開示

本発明の目的は、太陽電池の製造に必要な、シラン化合物を含むコーティング

組成物を塗布したあと、熱、光、レーザー処理によってシリコン薄膜を形成することによって、大面積の太陽電池の製造を容易にし、安価に製造できる方法を提供することである。また、更なる目的は、太陽電池に用いられるシリコン膜以外の薄膜についても、液体材料を塗布後、熱処理して膜を形成する、全く新しい太陽電池の製造方法を提供することである。

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究した結果、一对の電極の間に、不純物の濃度および／または種類の異なる半導体薄膜を少なくとも二層以上積層した構造を有する太陽電池の製造において、ケイ素化合物を含有する液体のコーティング組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成する工程と、次に該塗布膜を熱処理および／または光処理してシリコン膜にする工程と、をもちいて製造することにより、大面積の太陽電池を安価に製造できることを見出し、本発明を完成した。

本発明の太陽電池の製造方法は、一对の電極の間に、不純物の濃度および／または種類の異なる半導体薄膜を少なくとも二層以上積層した構造を有する太陽電池の製造において、該半導体薄膜の形成が、ケイ素化合物を含有する液体のコーティング組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成する工程と、次に該塗布膜を熱処理および／または光処理してシリコン膜を得る工程と、からなることを特徴とする。

本発明の太陽電池の製造方法の好ましい態様としては、前記液体コーティング組成物として、一般式 Si_nX_m （ここで、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表し、nは5以上の整数を表し、mはnまたは $2n-2$ または $2n$ の整数を表す）で表される環系を有するケイ素化合物（特にシラン化合物）と溶媒を含有する液体組成物、又は一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ （ここで、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表し、Yはホウ素原子またはリン原子を表し、aは3以上の整数を表し、cは1以上a以下の整数を表し、bはa以上で $2a+c+2$ 以下の整数を表す）で表されるケイ素化合物（特に変性シラン化合物）と溶媒を含有する液体組成物を用いる。特に、太陽電池の構造において、i型の電導性を有するシリコン膜の形成には、上記一般式 Si_nX_m で表わされる環系を有するケイ素化合物（特にシラン化合物）を含有する組成物を、p型又はn型の電導性を有す

るシリコン膜の形成には、上記一般式 $Si_aX_bY_c$ で表わされるケイ素化合物（特に変性シラン化合物）を含有する組成物を用いる。

前記コーティング組成物としては、前記一般式 Si_aX_b で表わされるケイ素化合物（変性されていないシラン化合物）と前記一般式 $Si_aX_bY_c$ で表わされるケイ素化合物（特に変性シラン化合物）との任意の比率の混合物と、溶媒と、を含有する液体組成物を用いることができる。これによって、キャリア濃度が制御されたp型またはn型のシリコン薄膜を得ることができる。

また、前記コーティング組成物により形成した前記塗布膜を熱及び／又は光処理してシリコン膜にする工程は、熱処理によって該塗布膜中の溶媒を除去する工程と、次に前記溶媒を除去する工程より高い温度での熱処理および／または光処理によって前記塗布膜をアモルファスシリコン膜とする工程と、からなることを特徴とする。

前記のアモルファスシリコン膜は、レーザーアニールまたは／およびランプアニールによって多結晶シリコン膜に変換することもできる。

前記コーティング組成物の溶媒は、常温での蒸気圧が0.001～200 mm Hgの炭化水素系溶媒であることが、取り扱い上のぞましい。

前記コーティング組成物は、インクジェットプリンタヘッドを用いて塗布することもできる。その場合には粘度が1～50 mPa・s、表面張力が20～70 dyne/cmの範囲であることが望ましい。

本発明の太陽電池の製造方法に使用するケイ素化合物（特にシラン化合物）は、一般式 Si_nX_m （ここで、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表し、nは5以上の整数を表し、mはnまたは $2n-2$ または $2n$ の整数を表す）においてnが5以上20以下であるものが好ましく、さらにnが5または6である化合物あるいはそれらの混合物であることが、取り扱い易さの観点からは好ましい。

本発明の太陽電池の製造方法に使用するケイ素化合物（特に変性シラン化合物）は、一般式 $Si_aX_bY_c$ （ここで、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表し、Yはホウ素原子またはリン原子を表し、aは3以上の整数を表し、cは1以上a以下の整数を表し、bはa以上で $2a+c+2$ 以下の整数を表す）にお

いてaとcの合計が5～20程度である化合物あるいはそれらの混合物が好ましく、特に5または6である化合物あるいはそれらの混合物であることが、取り扱い易さの観点上望ましい。

本発明における太陽電池の製造方法の好ましい形態では、電極、および該電極からの配線に用いる導電膜の形成は、金属含有の液体材料を基板に塗布して塗布膜を形成する工程と、熱処理により該塗布膜を金属膜とする工程と、該塗布膜および／または該金属膜をパターニングする工程と、から行われ得る。前記電極および前記導電膜の形成は、例えば、メッキ法により基板に金属膜を形成する工程と、該金属膜をパターニングする工程と、から行われ得る。前記電極および前記導電膜の形成工程は、例えば、基板にインジウムとスズを含む有機化合物の液体材料を塗布して塗布膜を形成する工程と、該塗布膜をITO膜(Indium-Tin-Oxide)にする熱処理工程と、該塗布膜および／または該ITO膜をパターニングする工程と、から行われ得る。

前記電極からの配線を設ける際には必要に応じて絶縁膜の形成を行う。その工程は、基板にポリシラザンを含む液体材料を塗布して塗布膜を形成する工程と、熱処理によりポリシラザンをSiO₂膜とする工程と、該塗布膜および／または該SiO₂膜をパターニングする工程と、から行うことができる。

また、本発明の太陽電池の製造方法の好ましい形態では、太陽電池を構成するシリコン膜、電極、導電膜、絶縁膜のすべてを液体材料からなる原料で製造し、気相成長法と真空プロセスを全く用いないことは特に望ましい。この方法によれば、大掛かりで高価な真空プロセスが省略され、従来よりはるかに低コストでの太陽電池の製造が可能になる。

本発明に用いる前記コーティング組成物を塗布する工程および／または前記液体材料を塗布する工程においては、インクジェットプリンタヘッドを用いてパターニングしながら塗布を行うこともできる。この方法によると、原材料の使用を最小限に押さえられるため、太陽電池の製造の低コスト化には特に有効である。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法を実施するための装置の一例を示す模式図である。

第2図は、本発明の方法を実施するための装置の他の例を示す模式図である。

第3図は、本発明の実施例において製造された太陽電池の一例を示す断面図である。

第4図は、本発明の実施例において製造された太陽電池の他の例を示す断面図と平面図である。

第5図は、本発明の実施例において製造された太陽電池のさらに他の例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

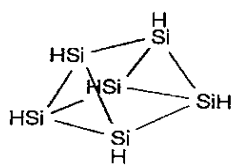
本発明の太陽電池の製造方法において使用する液体コーティング組成物は、好ましくは一般式 Si_nX_m (ここで、 n は5以上の整数を表し m は n または $2n-2$ または $2n$ の整数を表し、 X は水素原子および/またはハロゲン原子を表す) で表される環系を有するケイ素、特にシラン化合物を含有する。

特に、上記一般式 Si_nX_m のケイ素化合物として、 n が5以上20以下であるものが好ましく、 n が5又は6であるものがより好ましい。 n が5より小さい場合、ケイ素化合物自体が環構造による歪みにより不安定となるため取り扱いが難しくなり、また n が20より大きい場合、ケイ素化合物の凝集力に起因して溶液中での溶解性が低下し、実際に使用可能な溶媒の選択性が狭くなる。

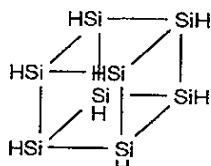
かかるケイ素化合物の具体例としては、1個の環系を有するものとしてシクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シリルシクロヘキサシラン、シクロヘプタシランが、具体的には2個の環系を有するものとして1、1'-ビスシクロブタシラン、1、1'-ビスシクロペンタシラン、1、1'-ビスシクロヘキサシラン、1、1'-ビスシクロヘプタシラン、1、1'-シクロブタシリルシクロペンタシラン、1、1'-シクロブタシリルシクロヘキサシラン、1、1'-シクロブタシリルシクロヘプタシラン、1、1'-シクロペンタシリルシクロヘキサシラン、1、1'-シクロペンタシリルシクロヘプタシラン、1、1'-シクロヘキサシリルシクロヘプタシラン、スピロ[2、

2] ペンタシラン、スピロ [3、3] ヘプタタシラン、スピロ [4、4] ノナシラン、スピロ [4、5] デカシラン、スピロ [4、6] ウンデカシラン、スピロ [5、5] ウンデカシラン、スピロ [5、6] ドデカシラン、スピロ [6、6] トリデカシランが挙げられる。

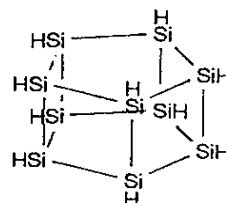
また、多環系を有するものとして下記式の化合物1～化合物5の水素化シラン化合物を挙げることができる。



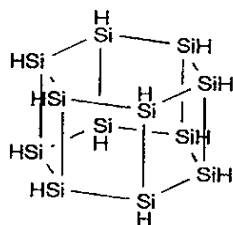
化合物 1



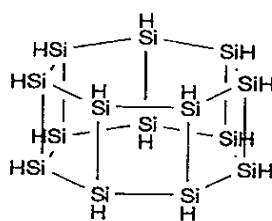
化合物 2



化合物 3



化合物 4



化合物 5

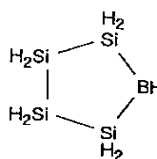
また、これらの水素化シラン化合物の他にこれらの骨格の水素原子を部分的に SiH_3 基やハロゲン原子に置換したシラン化合物を挙げることができる。これらは2種以上を混合して使用することもできる。これらの内、溶媒への溶解性の点で1、1'-ビスシクロペンタシラン、1、1'-ビスシクロヘキサシラン、スピロ [4、4] ノナシラン、スピロ [4、5] デカシラン、スピロ [5、5] ウンデカシラン、スピロ [5、6] ドデカシランおよびこれらの骨格に SiH_3 基を有するシラン化合物が特に好ましい。

本発明では、上記一般式 Si_nX_m で表される環系を有するケイ素化合物シランが含まれている組成物を用いた場合、該組成物にn-ペンタシラン、n-ヘキサシラン、n-ヘプタシランなどのシラン化合物が配合されていても構わない。

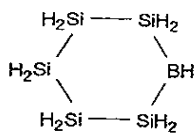
また、本発明の太陽電池の製造方法では、前述の一般式 $S i_a X_b Y_c$ で表わされるケイ素化合物を含有する液体コーティング組成物を用いることも好ましい。当該一般式においては、Xは水素原子またはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子などのハロゲン原子であり、式中のYはホウ素原子またはリン原子を表す。変性シラン化合物を不活性ガス雰囲気中もしくは還元性ガス雰囲気中で熱分解、光分解、或いは更にレーザー照射したときにホウ素原子またはリン原子で変性されたシリコンに変換されるものである。また、式中のa、bおよびcは、次の関係が成り立つものであり、aは3以上の整数を表し、bはa以上で $2a + c + 2$ 以下の整数を表し、cは1以上でa以下の整数を表す。aが3より小さい場合には変性シラン化合物がガス状もしくは液体状のため塗布法により良好な変性シラン膜を形成しにくい。

特に、上記一般式 $S i_a X_b Y_c$ のケイ素化合物として、 $a + c$ が5以上20以下であるものが好ましく、 $a + c$ が5又は6であるものがより好ましい。nが5より小さい場合、ケイ素化合物自体が環構造による歪みにより不安定となるため取り扱いが難しくなり、また $a + c$ が20より大きい場合、ケイ素化合物の凝集力に起因して溶液中での溶解性が低下し、実際に使用可能な溶媒の選択性が狭くなる。

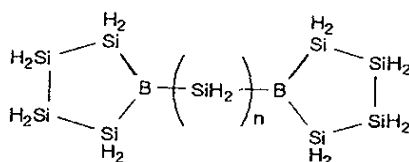
上記一般式 $S i_a X_b Y_c$ の具体例としては、下記式の化合物6～化合物27の変性シラン化合物を挙げることができる。



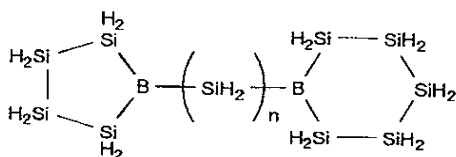
化合物 6



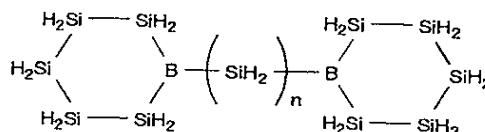
化合物 7



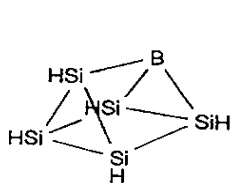
化合物 8



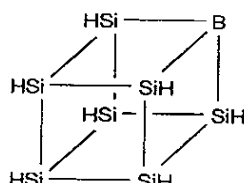
化合物 9



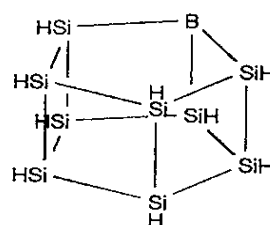
化合物 10



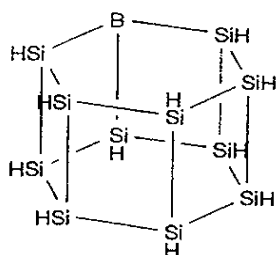
化合物 11



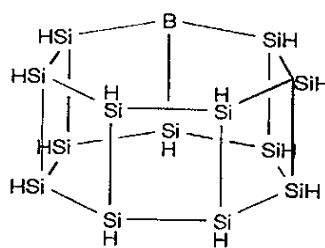
化合物 12



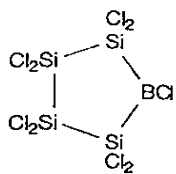
化合物 13



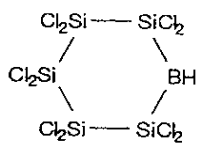
化合物 14



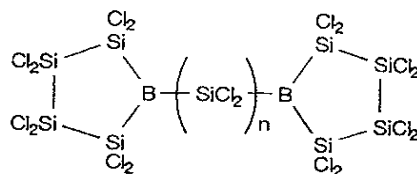
化合物 15



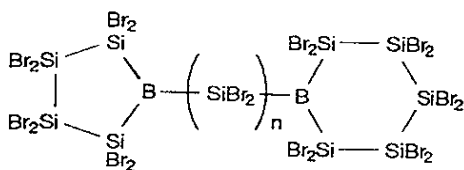
化合物 1 6



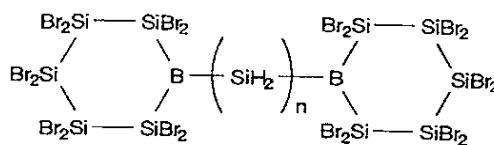
化合物 1 7



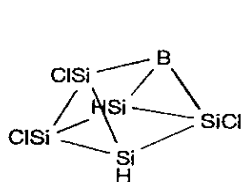
化合物 1 8



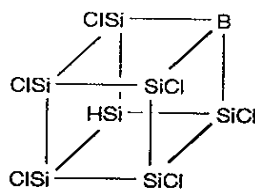
化合物 1 9



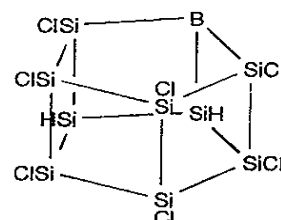
化合物 2 0



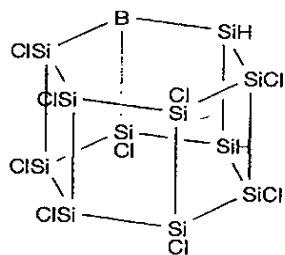
化合物 2 1



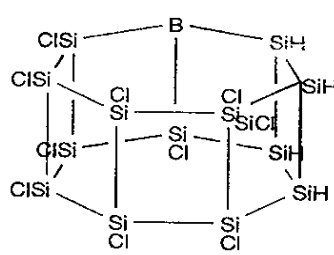
化合物 2 2



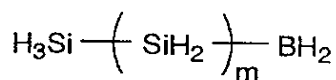
化合物 2 3



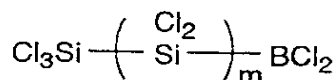
化合物 2 4



化合物 2 5



化合物 2 6



化合物 2 7

ここで、化合物 8、9、10、18、19、および 20 中の n は 0 以上の整数を表し、化合物 26 および 27 中の m は 2 以上の整数を表す。なお、これらの式ではホウ素による変性シラン化合物のみを挙げたが、リンによる変性シラン化合物としてもホウ素による変性シラン化合物と同様の骨格を有する変性シラン化合物を挙げるができる。

本発明では、上述したような変性シラン化合物を、溶液（組成物）中のケイ素化合物として、単独で使用してもよいし、変性されていない前記シラン化合物と混合して使用することができる。変性シラン化合物と変性されていないシラン化合物との混合割合はホウ素あるいはリンの変性元素の含有率により異なるが、ケイ素原子に対して変性元素が 1 p p b ~ 25 % 程度である。

本発明の方法では、上記一般式 Si_nX_m で表わされるケイ素化合物（変性されていないシラン化合物）と前記一般式 $Si_nX_mY_r$ （変性シラン化合物）を溶媒に溶解した溶液を基板に塗布する。本発明で使用する溶媒は通常、室温での蒸気圧が 0.001 ~ 200 mmHg のものである。蒸気圧が 200 mmHg より高い場合には、コーティングで塗膜を形成する場合に溶媒が先に蒸発してしまい良好な塗膜を形成することが困難となる。一方、蒸気圧が 0.001 mmHg より低い溶媒の場合、乾燥が遅くなりケイ素化合物のコーティング膜中に溶媒が残留し易くなり、後工程の熱および／または光処理後にも良質のシリコンおよび変性シリコン膜が得られ難い。

本発明で使用するコーティング組成物の溶媒としては、前記シラン化合物および／または前記変性シラン化合物を溶解し溶質と反応しないものであれば特に限定されないが、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -デカン、ジシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワランなどの炭化水素系溶媒の他、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン、ビス（2-

メトキシエチル) エーテル、p-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、さらにプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、塩化メチレン、クロロホルムなどの極性溶媒を挙げることができる。これらの内、シラン化合物の溶解性と該溶液の安定性の点で炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒が好ましく、さらに好ましい溶媒としては炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でも、或いは2種以上の混合物としても使用できる。特に炭化水素系溶媒は、ケイ素化合物の溶解性を向上させ、後述する熱処理や光処理時のケイ素化合物の残留を抑制する観点好適である。

本発明に用いるコーティング組成物は、溶質として前記の変性されていないケイ素化合物のみを含有するもの、前記の変性ケイ素化合物のみを含有するもの、あるいはその両方を含有するもの、のいずれでもよい。また、溶媒としては上記例示のものからなり、溶質の濃度は通常1%~80%程度であり、所望のコーティング方法やシリコン膜厚に応じて適宜調製することができる。かくして調製した変性シラン化合物含有溶液の粘度は1~500 mPa・sの範囲に入るものである。粘度が1 mPa・sより小さい場合にはコーティングが困難で、また粘度が500 mPa・sより大きい場合にも表面が平滑な塗膜を得難い。特に、インクジェットプリンタヘッドを用いて塗布する場合には、粘度は1~50 mPa・sの範囲であることが望ましい。

上記の溶液は目的の機能を損なわない範囲で必要に応じてフッ素系、シリコン系、ノニオン系などの表面張力調節材を微量添加することができる。このノニオン系表面張力調節材は、溶液の塗布対象物への濡れ性を良好化し、塗布した膜のレベルリング性を改良し、塗膜のぶつぶつの発生、ゆず肌の発生などを防止しに役立つものである。

本発明の太陽電池の製造に用いられるシリコン膜の製造工程は、一般に行われているCVD法のようにガスを供給するのではなく、液体である前記のコーティング組成物を基体に塗布した後、溶媒を乾燥させ塗布膜を形成し、該塗布膜を熱分解および/または光分解して金属シリコン膜に変換するもの或いは熱分解および/または光分解後、さらにレーザー処理により多結晶シリコン膜に変換するも

のである。さらに、ホウ素原子またはリン原子により変性されたシリコン膜を真空系でイオン注入することなく、p型あるいはn型のシリコン膜を形成するものである。前記コーティング組成物の塗布の方法としてはスピコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ディップコート法、スプレー法、インクジェット法等の方法を用いることができる。塗布は一般には室温以上の温度で行われる。室温以下の温度ではシラン化合物の溶解性が低下し一部析出する場合がある。また塗布する場合の雰囲気は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス中で行なうことが好ましい。さらに必要に応じて水素などの還元性ガスを混入したものが好ましい。スピコート法を用いる場合のスピナーの回転数は形成する薄膜の厚み、塗布溶液組成により決まるが一般には100～5000rpm、好ましくは300～3000rpmが用いられる。塗布した後は溶媒を除去するために加熱処理を行う。加熱する温度は使用する溶媒の種類、沸点により異なるが通常100℃～200℃である。雰囲気は上記塗布工程と同じ窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス中に行なうことが好ましい。

本発明に用いるコーティング組成物は、これを塗布して塗布膜を形成後、該塗布膜を熱及び／または光処理によってシリコン膜に変換するためのものであり、ここで得られるシリコン膜はアモルファス状あるいは多結晶状である。上記熱処理の場合には一般に到達温度が約550℃以下の温度ではアモルファス状、それ以上の温度では多結晶状のシリコン膜が得られる。アモルファス状のシリコン膜を得たい場合は、好ましくは300℃～550℃、より好ましくは350℃～500℃が用いられる。到達温度が300℃未満の場合は、シラン化合物の熱分解が十分に進行せず、十分な特性のシリコン膜を形成できない場合がある。上記熱処理を行う場合の雰囲気は窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス、もしくは水素などの還元性ガスを混入したものが好ましい。多結晶状のシリコン膜を得たい場合は、上記で得られたアモルファス状シリコン膜にレーザーを照射して多結晶シリコン膜に変換することができる。上記レーザーを照射する場合の雰囲気も窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス、もしくはこれらの不活性ガスに水素などの還元性ガスを混入したもの等酸素を含まない雰囲気とすることが好ましい。

一方、光処理については、ケイ素化合物を含有する組成物（溶液）の塗膜に対し、その溶媒を除去する前及び／又は溶媒除去後に、不活性ガス雰囲気中で行うことができる。溶媒に可溶なケイ素化合物は当該光処理による反応により溶媒不溶性の強靱な塗膜に変化するだけでなく、光処理後、又はそれと同時に熱処理を行うことにより光学的電気特性に優れたシリコン膜に変換される。

上記光処理の場合に使用する光の光源としては、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源は一般には、10～5000Wの出力のものが用いられるが、通常100～1000Wで十分である。これらの光源の波長は前記コーティング組成物に含まれるシラン化合物が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが通常170nm～600nmであり、特に吸収効率の点から170nm～380nmが特に好ましい。またシリコン膜への変換効率の点でレーザー光の使用が特に好ましい。これらの光処理時の温度は通常室温～500℃であり、得られるシリコン膜の半導体特性に応じて適宜選ぶことができる。

本発明で用いるコーティング組成物を塗布する基板については特に限定されないが、通常の石英、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラスの他、金、銀、銅、ニッケル、チタン、アルミニウム、タングステンなどの金属基板、さらにこれらの導電性金属やITOなどの導電性金属酸化膜を表面に有するガラス、プラスチック基板などを使用することができる。

上記のような本発明の方法を実施するための装置を第1図と第2図に模式的に示す。第1図は不活性雰囲気中に、スピンコーター11と赤外線ランプ14を設置した装置の例である。窒素ガスなどの不活性雰囲気中で前記のシラン化合物を含むコーティング組成物を基板12に滴下後、スピンコーター11により均一に塗布し、乾燥させた後、赤外線ランプ14で所定の条件で熱処理し、基板12上にアモルファスシリコン薄膜13を形成することが出来る。シリコン薄膜13の不純物濃度や電導特性は、塗布したコーティング組成物中のシラン化合物と変成

シラン化合物の混合比率によって制御可能である。また、シリコン薄膜の膜厚は、スピンコート回転数、溶液の粘度、濃度などで制御可能である。

第2図には、不活性雰囲気中でインクジェットプリンタヘッド24を用いてシラン化合物を含有する前記のコーティング組成物25の液滴26を基板22に塗布すると同時にバターニングを行い(第2図a)、次に基板上に塗布されたコーティング組成物を乾燥し溶剤を除去し(第2図b)、次にホットプレート21上で基板の加熱を行って、アモルファスシリコン膜28(第2図c)を形成する装置の模式的な例を示す。インクジェットプリンタヘッドを用いて溶液を塗布する場合には、必要な場所にだけ均一に塗布することが出来るので、原材料の使用量が最小限ですむという特徴がある。また、この場合には膜厚の制御はプリンタヘッドの動作条件や、溶液の濃度や粘度の条件によって制御することが可能である。

太陽電池は一般的に、一対の電極間にi型、p型、n型の半導体薄膜を二層以上設けて、pn、pin、ip、inなどの半導体接合を有するような構造をしている。本発明の太陽電池製造方法においても、このような半導体接合を形成するために、前述のi型、p型あるいはn型のシリコン薄膜の形成方法を必要な回数だけ繰り返すことにより任意の半導体接合を形成することが可能である。

本発明の太陽電池に用いる電極および配線用の導電膜、および必要に応じて用いられる絶縁膜は、特に限定されるものではなく、例えば一般的に太陽電池に使用される金属膜、ITOなどの透明導電膜、SiO₂等の絶縁膜、を用いることができ、それらの形成方法も一般的な蒸着法、スパッタ法、CVD法、などを用いることができる。しかるに本発明の方法の特徴が、シリコン膜が真空プロセスを必要としない液体材料から形成されるという点にあることを考慮すれば、これらの導電膜や絶縁膜の形成においても真空プロセスを必要としない液体材料を用いて行うことが望ましい。液体材料から導電膜を形成する方法としては、例えば金属微粒子を有機溶媒に分散させた懸濁液を用いる方法、メッキによる方法、インジウムとスズを含む有機化合物を塗布した後に熱処理をしてITO薄膜を形成する方法、などがあげられる。また液体材料から絶縁膜を形成する方法としては基板にポリシラザンを塗布した後、熱処理によりSiO₂に変換する方法が挙

げられる。

本発明の太陽電池の製造方法において、前記のシリコン膜、導電膜、絶縁膜は成膜後にパターニングして用いられる場合があるが、その方法としてはマスク法、リソグラフィ法などの一般的な方法を用いることができる。しかるに本発明の特徴が、液体材料を塗布して膜を形成するという点にあることを考慮すれば、インクジェットプリンタヘッドを用いて液体材料の塗布とパターニングを同時に行う方法が特に望ましい。インクジェット法によれば、原材料の使用量を最小限にすることができ、太陽電池製造の低コスト化には特に有効である。また、前記の電極、導電膜、絶縁膜、についても液体材料を用いて形成する場合には、インクジェット法により塗布とパターニングを同時に行う方法が特に望ましい。

以下に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例 1)

透明導電膜ITO(32)が成膜された石英基板(31)上に、以下の工程1-1~1-4の方法で第3図に模式的に示す構造の太陽電池を作成した。

(工程 1-1)

まず、p型のシリコン膜を形成するために、ホウ素変性シラン化合物1-ボラヘキサプリズマン(化合物)1mgとシクロヘキサシラン1gをトルエン20gに溶かして塗布溶液を調製した。この溶液の粘度は5.5mPa・sであった。この溶液をアルゴン雰囲気中で前記のITO付き石英基板31上にスピコートし150℃で乾燥した後、水素3%含有アルゴン中で450℃で熱分解を行って、膜厚60nmのp型アモルファスシリコン膜33を形成した。

(工程 1-2)

次に、i型のシリコン膜を積層するために、1、1'-ビスシクロペンタシラン2gをトルエン10gとキシレン10gの混合溶媒に溶かし塗布溶液を調製した。この溶液の粘度は6.5mPa・sであった。この溶液をアルゴン雰囲気下で、上記基板上にスピコートし150℃で乾燥した後、水素3%含有アルゴン中で450℃で熱分解を行って、上記のp型アモルファスシリコン膜33の上に膜厚100nmのi型アモルファスシリコン膜34を積層した。

(工程1-3)

次に、n型のシリコン膜を積層するために、リン変性シラン化合物1-ホスホシクロペンタシラン1mgとオクタシラキュバン（化合物2）1gをトルエン10gとテトラヒドロナフタレンの混合溶媒に溶解して塗布溶液を調製した。このものの粘度は $7.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。このものをアルゴン雰囲気中で上記基板上にスピンコートし 150°C で乾燥した後、水素3%含有アルゴン中で 450°C で熱分解を行って、さらに膜厚60nmのn型のアモルファスシリコン膜35を積層した。

(工程1-4)

以上のように形成されたpin接続構造の薄膜の上から、マスクを用いて積層膜の一部分にアルミニウム膜36を300nm蒸着した後、アルミニウム膜の無い部分を下部のITO膜32が露出するまでエッチングし、第3図で示すような構造の太陽電池を形成した。

以上のようにして作成した太陽電池の光起電力を測定して変換効率をもとめたところ、4.5%であった。

(実施例2)

実施例1の太陽電池形成工程における液体材料と、処理方法を以下のように変更して（工程1-1～1-3を以下の工程2-1～2-3に変更して）その他は実施例1と同じ方法で、第3図に示す構造の太陽電池を形成した。

(工程2-1)

ホウ素変性シラン化合物1-ボラオクタシラキュバン（化合物12）1mgとシリルシクロペンタシラン1gとをトルエン20gに溶解し、粘度が $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となった溶液を、水素3%含有アルゴン雰囲気中で基板上にスピンコートし、 150°C で乾燥しながら500Wの高圧水銀灯を5分間照射した。その後、工程1-1と同じ熱処理を行って、p型のアモルファスシリコン膜を形成した。

(工程2-2)

1、1'-ビスシクロヘキサシラン1gと1、1'-ビスシクロペンタシラン1gとをテトラヒドロナフタレン20gに溶かし、粘度が $7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となった溶液を、水素3%含有アルゴン雰囲気中で基板上にスピンコートし、引き続き同

じ雰囲気中で、基板温度は室温のまま、500Wの高圧水銀灯を30分間照射した。その後、工程1-2と同じ熱処理を行って、i型のアモルファスシリコン膜を形成した。

(工程2-3) 1-ホスホシクロヘキサシランと1-ホスホシクロペンタシランの混合物1mgをトルエン20gに溶かし、粘度が6.5mPa・sとなったものを用い、工程1-3と同じ処理を行って、n型のアモルファスシリコン膜を形成した。

その後、上部電極を電極形成は実施例1の工程1-4と同じ方法で形成し、第3図で示す構造の太陽電池を形成した。この太陽電池の光起電力を測定して変換効率をもとめたところ、3.5%であった。

(実施例3)

実施例1の太陽電池形成工程における液体材料のみを以下のように変更して(工程1-1~1-3を以下の工程3-1~3-3に変更して)その他は実施例1と同じ方法で、第3図に示す構造の太陽電池を形成した。

(工程3-1)

1-ボラシクロペンタシラン(前述の化合物6)1mgとシクロペンタシラン1gをテトラヒドロナフタレン30gとデカヒドロナフタレン10gの混合溶媒に溶解し、粘度が3.2mPa・sとなったものを用い、工程1-1と同じ処理を行ってp型アモルファスシリコン膜を形成した。

(工程3-2)

シクロヘキサシラン1gをテトラヒドロナフタレン30gとデカヒドロナフタレン10gの混合溶液に溶解し、粘度が3.2mPa・sとなったものを用い、工程1-2と同じ処理を行って、i型のアモルファスシリコン膜を積層した。

(工程3-3)

1-ホスホシクロペンタシラン1mgとシクロペンタシラン1gとをテトラヒドロナフタレン30gとデカヒドロナフタレン10gの混合溶媒に溶解し、粘度が3.2mPa・sとなったものを用い、工程1-3と同じ処理を行って、n型アモルファスシリコン膜を積層した。

その後、上部電極を電極形成は工程1-4と同じ方法で形成し、第3図で示す

の構造の太陽電池を形成した。この太陽電池の光起電力を測定して変換効率をもとめたところ、5%であった。

(実施例4)

実施例3の太陽電池形成工程において、アモルファスシリコン膜を形成後レーザー照射によってポリシリコン膜に変換するように、工程3-1~3-3を、工程4-1~4-3のように変更して、その他は実施例3と同じ方法で、第3図に示す構造の太陽電池を形成した。

(工程4-1)

工程3-1と同じ工程でp型アモルファスシリコン膜を形成した後に、波長308nmのエキシマレーザーをエネルギー密度 320 mJ/cm^2 でアルゴン雰囲気中で上記p型アモルファスシリコン膜に照射してp型多結晶シリコン膜に変換した。

(工程4-2)

工程3-2と同じ工程でi型アモルファスシリコン膜を積層した後に、波長308nmのエキシマレーザーをエネルギー密度 320 mJ/cm^2 でアルゴン雰囲気中で上記i型アモルファスシリコン膜に照射してi型多結晶シリコン膜に変換した。

(工程4-3)

工程3-3と同じ工程でn型アモルファスシリコン膜を積層した後に、波長308nmのエキシマレーザーをエネルギー密度 320 mJ/cm^2 でアルゴン雰囲気中で上記n型アモルファスシリコン膜に照射してn型多結晶シリコン膜に変換した。

その後、引き続いて工程1-4と同じ工程で電極形成を行い、多結晶シリコン薄膜からなる第3図に示す構造の太陽電池を作成した。この太陽電池の光起電力を測定して変換効率をもとめたところ、8.5%であった。

(実施例5)

実施例4での、3回のアルゴン雰囲気中でのエキシマレーザー照射をすべて大気中で行って、その他は実施例4と同じ工程で太陽電池を作成した。この太陽電池の光起電力を測定して変換効率をもとめたところ、5.5%であった。

(実施例6)

ガラス基板上41上に、インクジェット法を用いてインジウムとスズを含む有機化合物の液体材料を42のようにパターン塗布後、熱処理を行ってITO膜(Indium-Tin-Oxide)に変換し、第4図に示すパターン42の形に形成した。次に、工程4-1で用いた液体材料をインクジェット法でパターン塗布し、工程4-1と同様の熱処理とレーザー照射によってp型多結晶シリコンをパターン43の形に形成した。その後、引き続いて工程4-2で用いた液体材料をインクジェット法でパターン塗布し、工程4-2と同じ熱処理とレーザー照射によってi型多結晶シリコンをパターン44の形に形成した。さらに工程4-3で用いた液体材料をインクジェット法でパターン塗布し、工程4-3と同じ熱処理とレーザー照射によってn型多結晶シリコンをパターン45の形に形成した。このようにして形成したpin型多結晶シリコンの積層パターンの上からマスクを用いてアルミニウム膜46を蒸着し、第4図で示す構造の、多結晶シリコンからなり、複数の太素子が直列に接続された構造の太陽電池を作成した。この太陽電池の光起電力を測定して変換効率を求めたところ、7.5%であった。

(実施例7)

すべての膜を液体材料を原料にして形成し、真空プロセスのない太陽電池製造方法を実現するために、実施例6における、マスクを用いてアルミニウム膜を蒸着する工程、のみを以下の①～③のように変更して、同じく第4図で示される太陽電池を作成した。①銀ペーストに有機溶媒を加えて粘度が20mPa・sとなるように調製したものをインクジェット法でパターン46の形状に塗布後、乾燥する方法。②実施例6の下部電極に用いたと同様のインクジェット法でITOをパターン46の形に形成する方法。③パターン46の部分にのみ選択的にニッケルをメッキする方法。上記①から③のいずれの方法で作成した太陽電池においても、その変換効率は実施例6と同じ7.5%であった。

(実施例8)

ガラス基板51上に第5図で示す構造の太陽電池を、以下のように、すべて液体材料とインクジェット法を用いて作成した。まず、下部電極として実施例6と同様の方法でITO膜52を形成する。次に、ポリシラザンの溶液をインクジェ

ット法でパターン塗布し熱処理によって53で示す形状の SiO_2 の絶縁膜に変換した。この SiO_2 膜で囲まれた内部全面に工程41で用いた液体材料をインクジェット法でパターン塗布し、工程41と同じ熱処理とレーザー照射によって、p型多結晶シリコン膜54を形成した。引き続いて、工程42で用いた液体材料をインクジェット法でp型多結晶シリコン膜54の上にパターン塗布し、工程4-2と同じ熱処理とレーザー処理によって、i型多結晶シリコン膜55を形成した。。さらに、工程4-3で用いた液体材料をインクジェット法でi型多結晶シリコン膜55の上にパターン塗布し、工程4-3と同じ熱処理とレーザー処理によって、i型多結晶シリコン膜56を形成した。このようにして形成した、第5図に示すpin接続構造の上から、実施例6の下部電極と同様の方法でITO膜をインクジェット法によるパターン塗布で、57の形状に形成し、第5図に示す構造の太陽電池を作成した。この太陽電池の光起電力を測定して変換効率を求めたところ、9%であった。

以上詳述したように本発明での方法を用いれば、太陽電池の製造にあたって、液体材料から出発する新しいコーティングプロセスでシリコン薄膜を成膜するため、従来高価で大掛かりな装置が必要だった真空中でのCVDによる成膜やイオン注入などの工程が必要なくなる。また、インクジェットプリンタヘッドを用いて、液体材料を必要な部分だけにパターンニングしながら塗布することにより、原材料の使用が最小限に押さえられる。その結果、太陽電池の製造において、劇的な省資源化、省エネルギー化を実現し、大面積の太陽電池をこれまで不可能だったような低コストで製造することが可能になる。

請 求 の 範 囲

(1) 一对の電極の間に、不純物の濃度および／または種類の異なる半導体薄膜を少なくとも二層以上積層した構造を有する太陽電池の製造において、少なくとも一層の半導体薄膜の形成が、ケイ素化合物を含有する液体のコーティング組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成する工程と、次に該塗布膜を熱処理および／または光処理してシリコン膜にする工程と、からなることを特徴とした太陽電池の製造方法。

(2) 前記の液体のコーティング組成物として、一般式 Si_nX_m （ここで、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表し、nは5以上の整数を表し、mはnまたは $2n-2$ または $2n$ の整数を表す）で表される環系を有するケイ素化合物と溶媒を含有する液体組成物を用いて、前記半導体薄膜としてi型のシリコン薄膜を形成することを特徴とする請求の範囲第1項記載の太陽電池の製造方法。

(3) 前記の液体のコーティング組成物として、一般式 $Si_aX_bY_c$ （ここで、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表し、Yはホウ素原子またはリン原子を表し、aは3以上の整数を表し、cは1以上a以下の整数を表し、bはa以上で $2a+c+2$ 以下の整数を表す）で表される変性ケイ素化合物と溶媒を含有する液体組成物を用いて、前記半導体薄膜としてp型またはn型のシリコン薄膜を形成することを特徴とする請求の範囲第1項記載の太陽電池の製造方法。

(4) 前記の液体のコーティング組成物として、一般式 Si_nX_m （ここで、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表し、nは5以上の整数を表し、mはnまたは $2n-2$ または $2n$ の整数を表す）で表される環系を有するケイ素化合物と、一般式 $Si_aX_bY_c$ （ここで、Xは水素原子および／またはハロゲン原子を表し、Yはホウ素原子またはリン原子を表し、aは3以上の整数を表し、cは1以上a以下の整数を表し、bはa以上で $2a+c+2$ 以下の整数を表す）で表される変性ケイ素化合物との任意の比率の混合物と、溶媒と、を含有する液体組成物を用いて、キャリア濃度が制御されたp型またはn型のシリコン薄膜を形成することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の太陽電池の製造方法。

(5) 前記塗布膜を熱または／および光処理してシリコン膜にする工程は、熱処

理によって該塗布膜中の溶媒を除去する工程と、次に前記溶媒を除去する工程より高い温度での熱処理および／または光処理によって前記塗布膜をアモルファスシリコン膜とする工程と、からなることを特徴とする請求の範囲第1乃至第4項のいずれかに記載の太陽電池の製造方法。

(6) 前記のアモルファスシリコン膜を、レーザーアニールまたは／およびランプアニールによって多結晶シリコン膜に変換する工程を特徴とする請求の範囲第5項記載の太陽電池の製造方法。

(7) 前記コーティング組成物の溶媒は、常温での蒸気圧が0.001～200 mmHgの炭化水素系溶媒であることを特徴とした請求の範囲第1項乃至第6項のいずれかに記載の太陽電池の製造方法。

(8) 前記コーティング組成物は、粘度が1～50 mPa・s、表面張力が20～70 dyne/cmの範囲である請求の範囲第1項乃至第7項のいずれかに記載の太陽電池の製造方法。

(9) 前記一般式 Si_nX_m においてnが5以上20以下であることを特徴とした請求の範囲第2項又は第4項記載の太陽電池の製造方法。

(10) 前記一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ においてaとcの合計が5または6である化合物あるいはそれらの混合物であることを特徴とした請求の範囲第3項又は第4項記載の太陽電池の製造方法。

(11) 前記電極、および前記電極からの配線に用いる導電膜の形成工程として、金属含有の液体材料を基板に塗布して塗布膜を形成する工程と、熱処理により該塗布膜を金属膜とする工程と、該塗布膜および／または該金属膜をパターニングする工程と、を含むことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第10項のいずれかに記載の太陽電池の製造方法。

(12) 前記電極および前記電極からの配線に用いる導電膜の形成工程として、メッキ法により基板に金属膜を形成する工程と、該金属膜をパターニングする工程と、を含むことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第10項のいずれかに記載の太陽電池の製造方法。

(13) 前記電極および前記電極からの配線に用いる導電膜の形成工程として、基板にインジウムとスズを含む有機化合物の液体材料を塗布して塗布膜を形成す

る工程と、該塗布膜をITO膜 (Indium-Tin-Oxide) にする熱処理工程と、該塗布膜および／または該ITO膜をパターニングする工程と、を含むことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第10項のいずれかに記載の太陽電池の製造方法。

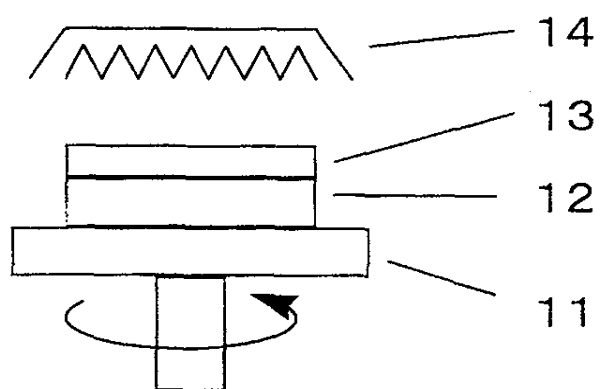
(14) 基板にポリシラザンを含む液体材料を塗布して塗布膜を形成する工程と、熱処理により該塗布膜をSiO₂膜とする工程と、該塗布膜および／または該SiO₂膜をパターニングする工程と、を含むことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第13項のいずれかに記載の太陽電池の製造方法。

(15) 前記シリコン膜及び前記電極を含む実質的にすべての膜の形成工程は液体材料からなる原料で製造し、気相成長法と真空プロセスを全く用いないことを特徴とした請求の範囲第1項乃至第14項のいずれかに記載の太陽電池の製造方法。

(16) 前記コーティング組成物あるいは前記液体材料を塗布する工程において、インクジェットプリンタヘッドを用いて塗布を行うことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第15項のいずれかに記載の太陽電池の製造方法。

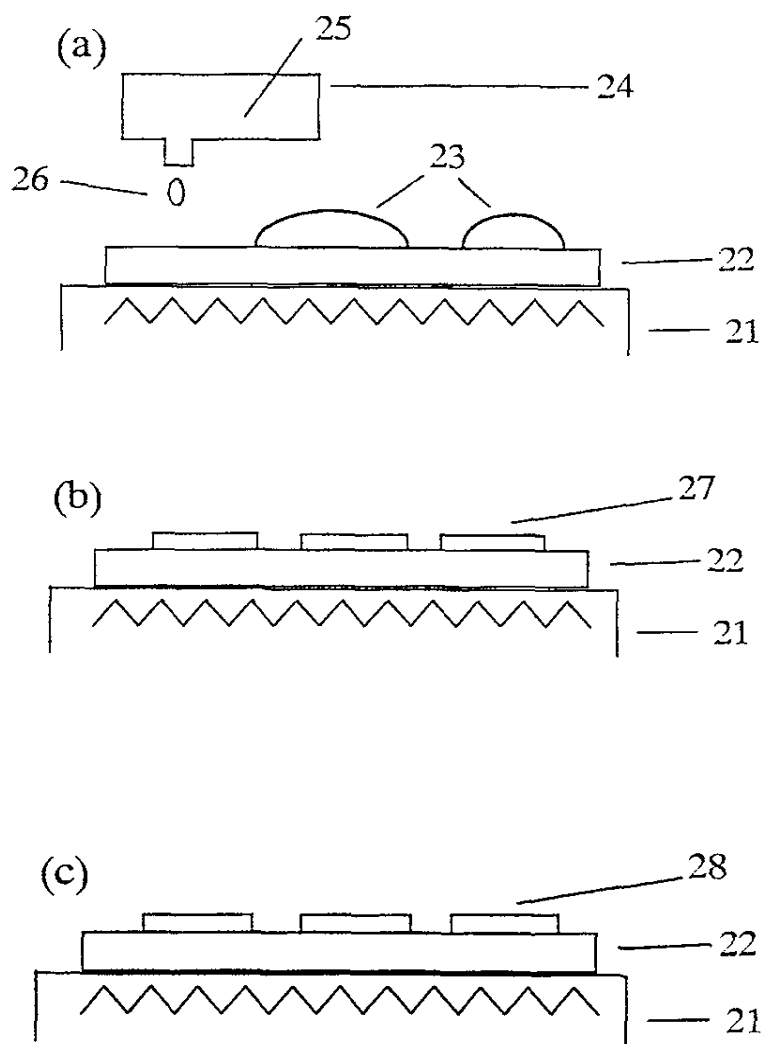
1/5

第 1 図



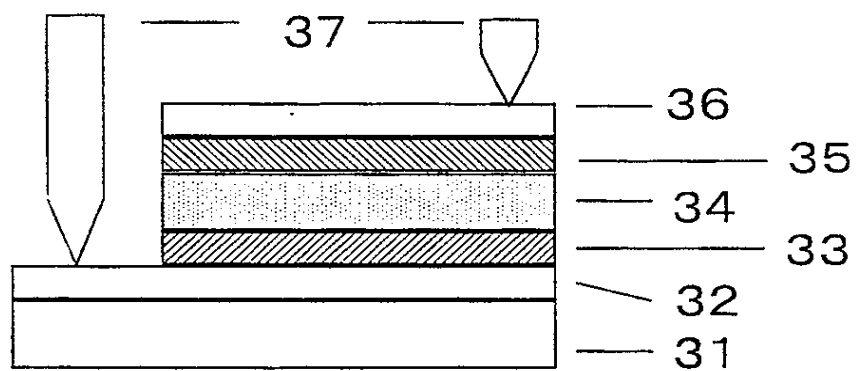
2/5

第 2 図



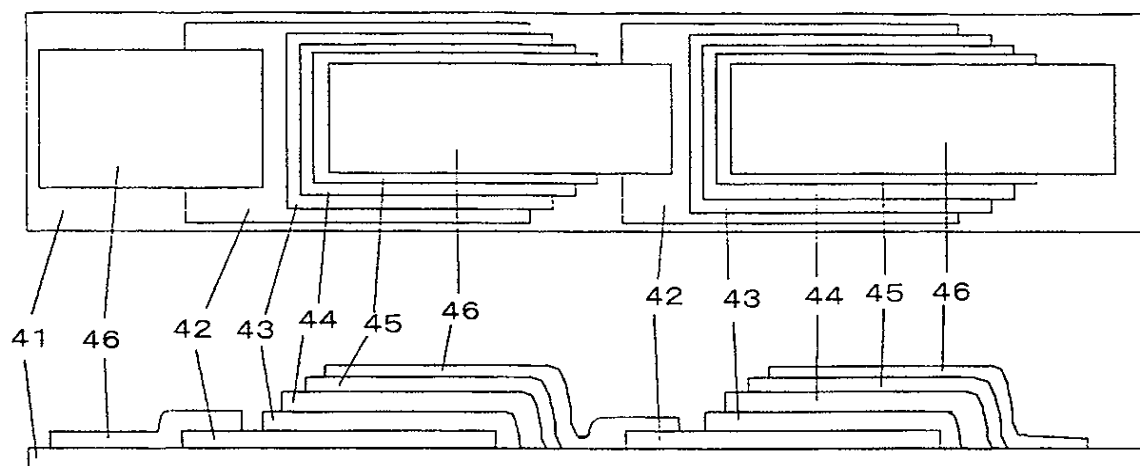
3/5

第 3 図



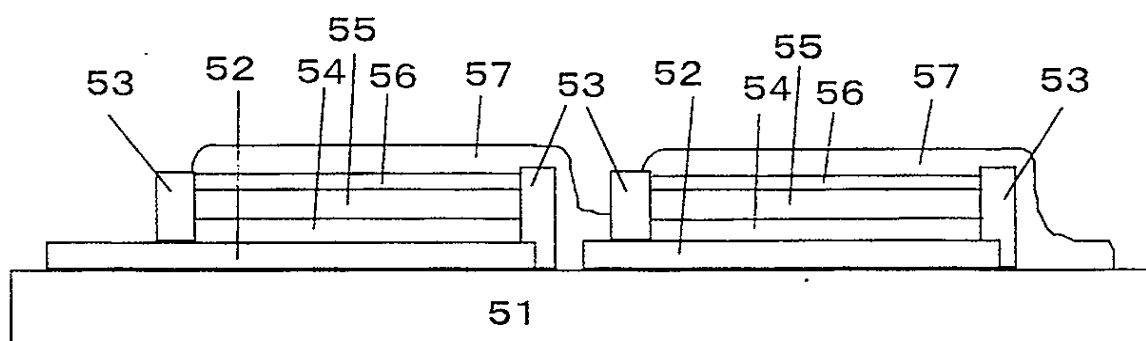
4/5

第 4 図



5/5

第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ H01L31/042, H01L21/208		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ H01L31/04-31/078, H01L21/208, C01B33/00-33/039		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-237927, A (Toshiba Corporation), 09 September, 1997 (09.09.97), Full text (Family: none)	1, 2, 5, 9 3-4, 6-8, 10-16
Y	JP, 10-321536, A (Sharp Corporation), 04 December, 1998 (04.12.98), Full text (Family: none)	1-16
Y	JP, 7-267621, A (SHOWA DENKO K.K.), 17 October, 1995 (17.10.95), Full text (Family: none)	1-16
PX PY	JP, 2000-31066, A (Sharp Corporation), 28 January, 2000 (28.01.00), Full text (Family: none)	1, 2, 9 3-8, 10-16
Y	JP, 6-132552, A (Canon Inc.), 13 May, 1994 (13.05.94), Par. Nos. [0022]-[0023], (Family: none)	11-13
Y	WO, 8900341, A (Mobil Solar Energy Corporation), 12 January, 1989 (12.01.89),	14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 April, 2000 (28.04.00)		Date of mailing of the international search report 16 May, 2000 (16.05.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01989

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Full text & DE, 3790981, A & EP, 325606, A & GB, 2215129, A & JP, 2-500397, A & KR, 9601468, B	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01L31/042, H01L21/208		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01L31/04-31/078, H01L21/208, C01B33/00-33/039		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1940-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-237927, A (株式会社東芝)	1, 2, 5, 9
Y	9. 9月. 1997 (09. 09. 97), 全文 (ファミリーなし)	3-4, 6-8, 10-16
Y	JP, 10-321536, A (シャープ株式会社)	1-16
	4. 12月. 1998 (04. 12. 98), 全文 (ファミリーなし)	
Y	JP, 7-267621, A (昭和電工株式会社)	1-16
	17. 10月. 1995 (17. 10. 95), 全文 (ファミリーなし)	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
28. 04. 00	16.05.00	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	2K 9207
日本国特許庁 (ISA/JP)	浜田 聖司	印
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3254
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 2000-31066, A (シャープ株式会社)	1, 2, 9
PY	28. 1月. 2000 (28. 01. 00), 全文 (ファミリーなし)	3-8, 10-16
Y	JP, 6-132552, A (キャノン株式会社) 13. 5月. 1994 (13. 05. 94), 段落番号 [0022] - [0023], (ファミリーなし)	11-13
Y	WO, 8900341, A (Mobil Solar Energy Corporation) 12. 1月. 89 (12. 01. 89), 全文 & DE, 3790981, A & EP, 325606, A & GB, 2215129, A & JP, 2-500397, A & KR, 9601468, B	14